

(1) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

500-1846
 (19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011247 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08, G11B 21/21
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009509
- (22) 国際出願日: 2003年7月28日 (28.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-220063 2002年7月29日 (29.07.2002) JP
特願2002-319202 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 廣田 幸治 (HIROTA,Koiji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦
- 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小林 正尚 (KOBAYASHI,Masanao) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森 峰寛 (MORI,Minehiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中澤 巨樹 (NAKAZAWA,Naoki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METAL LAMINATE AND METHOD OF ETCHING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属積層体及びそのエッティング方法

(57) Abstract: A metal laminate having a layer comprising a metal layer and, superimposed thereon, an insulating layer, the insulating layer subjected to etching, wherein at the surface of metal layer on the side in contact with the insulating layer, when the concentrations of main metal element and oxygen element constituting the metal layer are measured over time in the direction from the surface of metal layer toward the internal part of metal layer according to AES (Auger Electron Spectroscopy), the value of thickness of metal oxide film at the surface of metal layer, as determined at the time that the atomic concentrations of metal element and oxygen element become equal to each other, is in the range of 0 Å to less than 50 Å. The etching time can be calculated, and there can be provided a flexure for use in a suspension of hard disc drive of high productivity.

(57) 要約:

本発明は、金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッティング処理が施される金属積層体であって、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES(オージェ電子分光法)により該金属層表面から該金属層内部方向に向けて経時測定し、該金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点で測定される該金属層表面の金属酸化膜の厚み値が、0Å以上50Å未満である金属積層体である。本発明により、エッティング時間を算出でき、高生産性のハードディスクドライブのサスペンションに用いるフレクシナーを提供することができる。

WO 2004/011247 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- *USのみのための発明者である旨の申立て* (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

金属積層体及びそのエッティング方法

5

技術分野

本発明はフレキシブル配線基板等に広く使用されている金属積層体及びそのエッティング方法に関するものである。詳しくは、絶縁層のエッティング性が良好である、高密度回路基板材料に適する金属積層体及びそのエッティング方法に関するものである。

10

背景技術

従来より、ハードディスク用サスペンションに用いられるフレクシヤーには、主に、銅合金／ポリイミド／SUS304からなるポリイミド金属積層体が使用されている。特に近年のハードディスクの容量増大化、高密度化に伴い、サスペンション使用量も増大しており、サスペンション加工メーカーとしても生産効率を向上させるべく、あらゆる工程の高効率化を図っている。

しかしながら、前述のポリイミド金属積層体を用いた場合、サスペンション機能を示すSUS304を酸化第二鉄水溶液でエッティングした後、ポリイミドをエッティングする工程において、ポリイミドエッティングを施すと、SUS304のロット毎でポリイミドのエッティング速度が変化するという問題が生じていた。そのため、確実なポリイミドエッティングを実現させるために、長時間のポリイミドエッティングが必要とされ、工程の高効率化が図れなかった。

ポリイミドのエッティングには、NF₃やSF₆などのプラズマガスを用いてエッティングを行うドライエッティングによる方法（特開2002-25027号公報参照）と、ヒドラジン水溶液や水酸化カリウム水溶

25

液などの強アルカリ水溶液を用いるウェットエッチングによる方法（特開2001-55570号公報参照）とがある。どちらのエッティング方法を用いる場合においても、使用するSUS304のロットにより、SUS304と接するポリイミドのエッティング速度が変化してしまう。このため、ポリイミドエッティングを完全に行うために、エッティング時間 5 をエッティング速度が遅い場合に合わせて、長く設定する必要があり、このような長時間のポリイミドエッティングでは、ポリイミドが所定の大きさ以上にエッティングされるという、所謂オーバーエッティング現象が観察され、前述の長時間のエッティングが必要となるという問題だけ 10 でなく、エッティング形状にも問題があった。

ウェットエッティング可能なポリイミド系樹脂を用いた例としては、特開2002-240193号公報、特開2002-245609号公報に記載のような金属積層体が提案されており、それによればポリイミドのウェットエッティング速度が速いため、生産性が向上し、コストダウンに有効であることが示されている。しかし、該出願には、金属の酸化皮膜が特に明記されおらず、場合によっては、ポリイミドのエッティング速度が遅くなり、所謂オーバーエッティング現象を引き起こし形状が汚くなる、生産性を落とすという問題があった。また、更にウェットエッティング可能なポリイミドは、平均熱膨張係数が25ppm/°C 15 以上のものが多く、ステンレス等の金属材料との熱膨張係数差が大きく、反りや寸法安定性が劣るために、サスペンション材料として用いることは、実質上困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、上記の問題に鑑み、金属をエッティングした後、絶縁層のエッティング速度を安定的に向上することができ、またエッティング形状が一定に保たれる金属積層体を提供すること、またエッティング速度のバラツキをなくすことを可能とした金属積層体およびそのエッ 25

チング方法を提供することである。

本発明者らは、銳意検討の結果、金属と絶縁層からなる金属積層体において、絶縁層と金属の積層界面に存在する金属の表面酸化皮膜に着目し、その表面酸化皮膜厚みが絶縁層のエッチング速度やばらつき、
5 ついてはエッチングの形状等と関係することを見出し、この関係を明らかにすることで、本発明を完成した。

即ち、本発明は、1) 金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッチング処理が施される金属積層体であって、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES（オージェ電子分光法）により該金属層表面から該金属層内部方向に向けて経時測定し、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点で測定される該金属層表面の金属酸化膜の厚み値が、0 Å以上50 Å未満であることを特徴とする金属積層体。

15 2) 金属層が、鉄元素、銅元素、アルミニウム元素、ニッケル元素、モリブデン元素から選ばれる一種以上の元素を含んでなる1) 記載の金属積層体。

3) 絶縁層が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドから選ばれた樹脂である1) 記載の金属積層体。

20 4) 金属積層体の構成が、銅、SUS、銅合金から選ばれる金属層／ポリイミド層／SUS層からなる両面金属積層体である1) 記載の金属積層体。

5) ポリイミドが、熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミドの構成からなるものである4) 記載の金属積層体。

25 6) 1) 乃至5) のいずれかに記載の金属積層体から製造されるハードディスク用サスペンションに用いられるフレクシャー。

7) 金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッチング処理が施される金属積層体を製造する方法において、金属に絶縁

層を積層する際、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES（オージェ電子分光法）により該金属層表面から該金属層内部方向に向けて経時測定し、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点で測定される該金属層表面の金属酸化膜の厚み値が、
5 0 Å以上50 Å未満である金属を選択して用いることを特徴とする金属積層体の製造方法。

8) 1) 乃至 5) のいずれかに記載の金属積層体を被エッチング材とするプラズマエッチング方法。

10 9) 1) 乃至 5) のいずれかに記載の金属積層体をアルカリ水溶液にてエッチングすることを特徴とする金属積層体のウェットエッチング方法を提供するものである。

15 このことにより、ポリイミド金属積層体におけるポリイミドのエッチング時間を算出でき、高生産性のハードディスクドライブのサスペシジョンに用いるフレクシャーを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッチング処理が施される金属積層体であって、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES（オージェ電子分光法）により該金属層表面から該金属層内部方向に向けて経時測定し、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点で測定される厚みを測定した場合、0以上50 Å未満であることを特徴とするものである。
20
25

AESとは、オージェ電子分光法のことであり、電子線を照射する際に発生するオージェ電子を測定して、固体表面に存在する元素の種

類と量を測定できるものである。本発明においては、経時で検出される酸素元素と金属を構成する主たる金属元素の原子濃度が同一となつた時、TEM（透過型電子顕微鏡）、SEM（走査型電子顕微鏡）等で該金属表面から内部方向への厚みを金属の表面酸化膜の厚さとして測定する。金属としてSUS304を使用する場合には、AESにて検出される元素は酸素元素（O）と鉄元素（Fe）である。

本発明においては、金属の表面酸化膜の厚さが0Å以上50Å未満であることが重要であり、より好ましくは、25Å以上50Å未満である。更に好ましくは、30Å以上40Å未満である。表面酸化膜は薄い程、絶縁層のエッティング速度が速くなり好ましいが、表面酸化膜が25Åより薄くになると耐熱性が低くなり、200°C以上の高温にさらされた場合、変色が生じてしまう可能性があり、注意が必要である。また、絶縁層のエッティング速度は表面酸化膜の厚みばらつきにより、変動するので、表面酸化膜は一定の厚みであることが好ましい。一方、50Å以上場合は、絶縁層のエッティング速度が著しく遅くなり生産性が非常に悪くなるという不都合が起き、好ましくない。さらに、エッティング速度が遅いために、所謂オーバーエッティング現象が起きやすく、微細な加工、例えば30μm幅のライン状の加工が不可能となり、微細加工が要求されるサスペンションの小型化に対応することが困難になり、好ましくない。

AESにて経時で検出される酸素元素と主たる金属元素の原子濃度が同一となる時点で観察される酸化皮膜の厚みは、TEM、SEM等で観測可能である。TEMとは、透過型電子顕微鏡のことであり、極微小部の表面、断面の観察とその部分の構造と元素分析ができるものであり、具体的には薄片化した試料に電子線を照射し、試料を透過してきた電子を結像させて観察できるものである。SEMとは、走査型電子顕微鏡のことである。

本発明の金属積層体における金属としては、好ましくは鉄元素、銅

元素、アルミニウム元素、ニッケル元素、モリブデン元素から選ばれる一種以上の元素を含んでなる金属であり、具体例として銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、またはそれらの合金からなる群から選ばれたものが挙げられ、好ましくは、ステンレス鋼であり、さらに好ましくは、SUS 304である。

金属としてSUS 304を用いる場合、SUS 304の表面酸化皮膜のコントロールは、圧延されて薄くなった材料の歪み取りを行うために、材料に引っ張り張力をかけながら、高温下の水素ガスを含む窒素ガス中で一定時間の放置を行うテンションアニール処理での、温度と時間を調整することにより行うことができる。表面酸化皮膜厚みはテンションアニール処理中の酸化・還元反応により増減するので、厚みを薄くするには高温・長時間の処理を施すのが好ましい。テンションアニール処理の好ましい条件としては、温度1000℃～1200℃、時間10分～20分である。

本発明において、金属の厚みは好ましくは2～150μmであり、より好ましくは、10～100μmである。

本発明の金属積層体における絶縁層としては、具体例として例えばポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等から選ばれた樹脂が挙げられる。好ましくはポリイミドであり、さらに好ましくは、ポリイミドが、熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミドの構成からなるものである。

本発明の金属積層体における絶縁層は、具体的には熱可塑性樹脂および非熱可塑性樹脂の単層、またはそれらの組み合わせからなる多層構造であることが好ましい。

また、更に本発明の金属積層体における絶縁層としては、平均熱膨張係数が、10 ppm/℃以上25 ppm/℃以下であるものが好ましい。より好ましくは15 ppm/℃以上20 ppm/℃以下である。この範囲にあると、平均線膨張係数が金属に近く、金属積層体の反りが生じにく

いが好ましい。

本発明の金属積層体における絶縁層に使用される熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、好ましくは1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び3, 3'-ジアミノベンゾフェノンからなる群から選ばれた少なくとも1種のジアミンとピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、又は3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれた少なくとも1種のテトラカルボン酸とを重合して得られる熱可塑性ポリイミドである。

前述の熱可塑性ポリイミドを製造する場合、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の反応モル比は、0.75~1.25の範囲が好ましい。

本発明の金属積層体の構成の具体例を挙げると、金属板上に絶縁層が積層される片面金属積層体あるいは、金属板上に絶縁層、金属板の順で構成される両面金属積層体であり、好ましくは、銅、SUS、銅合金から選ばれる金属層/ポリイミド層/SUS層からなる両面金属積層体である。

金属積層体の絶縁層として、ポリイミドを使用した場合、ポリイミドエッチング方法としては、主にヒドラジンを用いるウェットエッチング法やプラズマエッチング法が存在するが、ポリイミドエッチング速度に関してはどちらでも大差なく、使用可能である。

本発明は、該金属積層体を被エッチング材とするプラズマエッチング方法、該金属積層体をアルカリ水溶液にてエッチングすることを特徴とする金属積層体のウェットエッチング方法も提供するものである。

金属積層体の絶縁層をプラズマエッチング法にて除去するには、力

ソード電極、アノード電極、プラズマガス導入管を備えたプラズマ加工装置を使用するのが好ましい。プラズマ加工装置としては、例えば特開2000-293966号公報に開示されているプラズマ加工装置を用いることができる。プラズマエッティングの条件としては、エッティングガスの圧力は3～50Paが好ましい。エッティングガスの成分としては、酸素を主成分としてSF₆を10～20%加える。さらに、Arを5～15%加えることもできる。また、SF₆のかわりにNF₃、CF₄、CHF₃等を用いても良い。エッティングガスの流量は、好ましくは30～3000sccm程度で行う。パワーは好ましくは0.5～5Wで行う。金属積層体の絶縁層として、ポリイミドを使用した場合、ポリイミドエッティングのエッティング速度は、前述のエッティング条件でエッティングしたときの、絶縁層が完全にエッティング除去されるのに要した時間で、絶縁層の重量を割った値とする。

絶縁層をウェットエッティング方法にて除去する場合には、強アルカリの水溶液を用いることができる。強アルカリの水溶液としては、20～50wt%の水酸化カリウム水溶液が好ましく用いることができる。具体的には、特開平10-97081号公報に開示されているようなアルカリ-アミン系エッティング液を用いることができる。エッティング液は加熱して用いることが好ましく、およそ60～90℃の温度にすることがさらに好ましい。

金属積層体の絶縁層として、ポリイミドを使用した場合のエッティング速度は、80℃に加熱した30wt%水酸化カリウム水溶液でエッティングを行い、絶縁層が完全にエッティング除去されるのに要した時間で、絶縁層の重量を割った値とする。

金属積層体の金属として金属の酸化皮膜厚みが0Å以上50Å未満のものを用いて絶縁層のプラズマエッティングを施す場合、エッティング速度は、5mg/min以上となり好ましい。ウェットエッティングを施す場合は、2mg/秒以上となり好ましい。エッティング速度が当該値より

も小さい場合は、所謂オーバーエッチング現象が観察され、微細加工が実質上できなくなるという不都合が生じる。

本発明の金属積層体の製造方法としては、絶縁層にポリイミドを使用し、金属としてSUS304及び銅合金を使用したポリイミド金属積層体の場合の一例を挙げると、銅合金箔に熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミドを順次塗布・キュアを行い、SUS304と熱圧着して積層する方法や、非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミドを塗布して得られる両面接着シートを用いて、銅合金とSUS304を各々熱圧着で積層する方法が挙げられる。尚、熱圧着方法としては熱プレス、ラミネート等が挙げられる。

より具体的な製造方法の一例としては、まず、使用する金属であるSUS304の薄帯からなるロールから一部取り出して金属酸化膜厚みをAESを用いて測定する。酸化膜厚みが0Å以上50Å未満となつたロールを選択して用いる。次いで、銅合金上に熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を含むワニスを塗布し、約60～400℃において乾燥・キュアして熱可塑性ポリイミド層を形成し、その上に、非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を含むワニスを塗布し、60～400℃において乾燥・キュアして熱可塑性ポリイミド層を形成し、その上に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を含むワニスを塗布し、60～400℃において乾燥・キュアして熱可塑性ポリイミド層を形成し、さらに、熱可塑性ポリイミドの表面に、SUS304を150～600℃において熱圧着することによるか、または、非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を含むワニスを塗布し、60～400℃において乾燥・キュアして両面熱可塑性ポリイミド接着シートを形成し、その両面に銅合金、SUS304を各々150～600℃において熱圧着することによる方法が挙げられる。

使用可能な接着シートのベースフィルムは、特に限定はないが、市販の非熱可塑性ポリイミドフィルムを用いることも可能である。具体的な例として、宇部興産（株）社製ポリイミドフィルムU p i l e x（登録商標）シリーズ、鐘淵化学工業（株）社製ポリイミドフィルム
5 Ap i c a l（登録商標）シリーズ、東レ・デュポン（株）社製ポリイミドフィルムKap t o n（登録商標）シリーズ、東レ（株）社製アミドフィルムアラミカシリーズ等が挙げられる。

本発明において、絶縁層の厚みは、好ましくは5～250μmであり、より好ましくは8～50μmである。絶縁層として、熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミドを用いた場合の好ましい厚さとしては、それぞれ、0.5μm～10μm/7.5μm～75μm/0.5μm～10μmである。

本発明により提供される金属積層体は、金属としてSUS304を用いた場合、SUS304の表面酸化皮膜厚みよりSUS304をエッチングした後のポリイミドエッティング速度を推定することが出来るため、ポリイミドエッティング時間を予め算出することで、ポリイミドエッティング工程の効率化を図ることが可能となる。

本発明によれば、ポリイミドエッティング性に優れた金属積層体が得られる。そのため、本発明のポリイミド金属積層体は、特にハードディスクに用いられるサスペンションとして好適に使用される。

ハードディスク用サスペンションの作成方法としては、一般的に以下の方法により行なうことができる。

まず、回路を形成する本発明の金属積層板の金属表面に感光性樹脂を塗布または、張り合せにより形成する。そこに、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ、感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液にて未露光部を溶出させ、所望の回路の像を金属上に形成する。その状態のものを塩化第二鉄等の金属を溶解することができる溶液に浸漬または、溶液を基板上に噴霧することに

より露出している金属を溶解させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し、回路とする。

次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターン像が描かれたマスクを密着させウェットエッティングプロセスあるいは
5 プラズマエッティングプロセスにて絶縁層をパターニングする。

パターニングを行なった後、レーザー溶接等により、ロードビームと呼ばれるステンレス加工品と接合することにより、サスペンションが作成できる。

(実施例)

10 以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。

金属（SUS304）の表面酸化皮膜厚みと絶縁層（ポリイミド）エッティング速度及び平均熱膨張係数は下記の方法により測定した。

(1) 表面酸化皮膜測定方法

AES（オージェ電子分光法）はVG社、MICROLAB310Fの装置を用い、加速電圧5.00KV、電流 9.01×10^{-7} A、圧力 2.1×10^{-6} Paにて、所定時間のイオンエッティングを施し、金属表面に存在する元素の種類と量を分析し、イオンエッティングによる膜厚減少はTEMで観察し、測長する。これにより、金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる点での表面酸化皮膜の厚さを求めることができ
20 る。

(2) ポリイミドエッティング速度（プラズマエッティングの場合）

両面金属積層体のSUS304側を塩化第二鉄液にて除去した後、
25 プラズマエッティング処理を行う。その条件として、O₂、SF₆、Arガス流量をそれぞれ0.89、0.19、0.07L/minとし、その時の圧力が26.7Pa、放電出力が2.3KWとなるようにしたチャンバー中にSUS304を除去した片面金属積層体を投入し、15分間処理した。そのプラズマエッティング前後の重量を電子天秤で測量し、エッティング速度を算出した。

(3) ポリイミドエッティング速度（ウェットエッティングの場合）

両面金属積層体のSUS304側を塩化第二鉄液にて除去した後、
ウェットエッティング処理を行う。エッティング液としては、東レエンジ
ニアリング株式会社製エッティング液TPE-3000（商品名）を用いた。
この液を80℃に加温し、マグネティックスターラーで攪拌し、SUS304を除去した片面金属積層体を投入し、1分間処理した。その
エッティング前後の重量を電子天秤で測量し、エッティング速度を算出した。

(4) 熱膨張係数

引っ張り荷重3g、昇温速度10℃／分、温度範囲100℃～250℃の
範囲で、マックサイエンス社製サーモメカニカルアナライザーTMA4000
を用いて測定し、熱膨張係数を算出する。

また、実施例に用いた溶剤、酸二無水物、ジアミンの略称は以下の
通りである。

DMAc : N, N' -ジメチルアセトアミド
NMP : N-メチル-2-ピロリドン
PPD : p-フェニレンジアミン
ODA : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル
m-BP : 4, 4' -ビス(3-アミノフェノキシ) ピフェニル
APB : 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ) ベンゼン
APPB : 1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ) フェノキシ)
ベンゼン
DABP : 3, 3' -ジアミノベンゾフェノン
BPDA : 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無
水物
PMDA : ピロメリット酸二無水物

合成例 1

〈熱可塑性ポリイミド前駆体の合成〉

ジアミン成分としてA P Bを20モルとテトラカルボン酸成分としてB T D Aを19.4モル秤量し、N, N' -ジメチルアセトアミド溶媒中で混合した。混合温度及び時間は、23℃、8時間であった。

5 また、混合時の固形分濃度は17重量%で実施した。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は25℃において400c p sであり塗工に適したものであった。

合成例 2

〈熱可塑性ポリイミド前駆体の合成〉

10 ジアミン成分としてD A B Pを20モルとテトラカルボン酸成分としてB T D Aを19.4モル秤量し、N, N' -ジメチルアセトアミド溶媒中で混合した。混合温度及び時間は、23℃、8時間であった。

また、混合時の固形分濃度は17重量%で実施した。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は25℃において300c p sであり塗工に適

15 したものであった。

合成例 3

〈熱可塑性ポリイミド前駆体の合成〉

ジアミン成分としてA P Bを20モルとテトラカルボン酸成分としてB P D Aを19.4モル秤量し、N, N' -ジメチルアセトアミド溶媒中で混合した。混合温度及び時間は、23℃、8時間であった。

20 また、混合時の固形分濃度は17重量%で実施した。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は25℃において400c p sであり塗工に適したものであった。

合成例 4

25 〈熱可塑性ポリイミド前駆体の合成〉

ジアミン成分としてm-B Pを20モルとテトラカルボン酸成分としてB P D A、P M D Aをそれぞれ9.8モルずつ秤量し、N-メチル-2-ピロリドン溶媒中で混合した。混合温度及び時間は、23℃、

8時間であった。また、混合時の固形分濃度は15重量%で実施した。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は25℃において500cpsであり塗工に適したものであった。

合成例5

5 <熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

ジアミン成分としてAPPBを20モルとテトラカルボン酸成分としてBTDAを19.4モル秤量し、N,N'-ジメチルアセトアミド溶媒中で混合した。混合温度及び時間は、23℃、8時間であった。また、混合時の固形分濃度は17重量%で実施した。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は25℃において400cpsであり塗工に適したものであった。

合成例6

<非熱可塑性ポリイミド前駆体の合成>

ジアミン成分としてPPDを7.7モル、ODAを1.15モル、m-BPを1.15モル秤量した。テトラカルボン酸成分として、BPAを5.4モル、PMDAを4.45モル秤量した。N,N'-ジメチルアセトアミドとN-メチル-2-ピロリドン混合溶媒に溶解し混合した。溶媒の比率は、前者23重量%、後者77重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度はE型粘度計にて25℃において30000cpsであり、塗工に適したものであった。

実施例1

<金属酸化膜の厚み測定>

金属積層体に用いる金属である、ステンレス箔(新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み:20μm)の酸化皮膜厚みを測定した。30Åであり、絶縁層のエッティングに適したものであった。

<片面金属積層体の製造>

市販の銅合金箔(オーリン社製、商品名:C7025(特注銘柄)、厚み:18μm)上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例2のポリ

アミック酸ワニスを塗布し、乾燥を行った後、非熱可塑性ポリイミド層として、合成例 6 のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥した後、熱可塑性ポリイミド層として、合成例 1 のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、片面金属積層体を作製した。熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーティングを、非熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、ダイコーティングを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは $13 \mu\text{m}$ であった。尚、乾燥の最高温度は 350°C で行つた。

〈熱プレスの実施〉

金属として、ステンレス箔(新日鐵(株) 製、商品名: SUS 304H-TA、厚み: $20 \mu\text{m}$)を使用した。片面金属積層体のポリイミド面と SUS 304H-TA 箔を重ね合わせたものをクッション材(金陽社製、商品名: キンヨーボード F 200)ではさみ、加熱プレス機で 30°C 、 60 kg/cm^2 の条件下で、30分間加熱圧着して、SUS 304H-TA / 热可塑性ポリイミド / 非熱可塑性ポリイミド / 热可塑性ポリイミド / C7025 の5層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体を用いて、表面酸化皮膜厚みとプラズマエッティング工法によるポリイミドエッティング速度を前述のように測定した結果、ポリイミドエッティング速度は 25 mg/min であった。オーバーエッティングのない断面形状であった。

実施例 2

〈両面接着シートの製造〉

非熱可塑性ポリイミド層として、市販のポリイミドフィルム(鐘淵化学工業(株) 製、商品名: アピカル(登録商標) 12.5NPI、厚み: $12.5 \mu\text{m}$)の両面に合成例 1 のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、両面接着シートを作製した。熱可塑性ポリアミック酸ワニス

の塗布には、リバースロールコーテーを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは $18\ \mu\text{m}$ であった。尚、乾燥の最高温度は 280°C を行った。

<酸化皮膜厚みの測定>

5 金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み: $20\ \mu\text{m}$)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮膜厚みは $40\ \text{\AA}$ であり、絶縁層のエッティングに適したものであった。

<熱プレスの実施>

10 金属として、銅合金箔(オーリン社製、商品名:C7025(特注銘柄)、厚み: $18\ \mu\text{m}$)とステンレス箔(新日鐵社製、商品名:SUS304H-TA、厚み: $20\ \mu\text{m}$)を使用した。両面接着シートにC7025とSUS304H-TA箔を各々重ね合わせたものをクッション材(金陽社製、商品名:キンヨーポードF200)ではさみ、加熱プレス機で 250°C 、 $70\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で、60分間加熱圧着して、15 SUS304H-TA/熱可塑性ポリイミド/非熱可塑性ポリイミド/熱可塑性ポリイミド/C7025の5層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

<ポリイミド金属積層体の評価>

20 得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304の表面酸化皮膜厚みとポリイミドエッティング速度を前述のように測定した結果、ポリイミドと接するSUS304H-TAの表面酸化皮膜厚みは $40\ \text{\AA}$ で、SUS304側よりプラズマエッティングをおこなった結果、ポリイミドエッティング速度は $15\ \text{mg}/\text{min}$ であった。オーバーエッティングのない形状であった。

25 実施例3

<両面接着シートの製造>

合成例1の熱可塑性ポリイミド前駆体の替わりに合成例3の熱可塑性ポリイミド前駆体を使用した以外は実施例2と同様に、両面接着シ

ートを作製した。

〈酸化皮膜厚みの測定〉

金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み:20μm)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮膜厚みは35Åであり、絶縁層のエッティングに適したものであった。
5

〈熱プレスの実施〉

加熱プレス機で270°C、50kg/cm²の条件下で、30分間加熱圧着した以外は実施例2と同様にSUS304H-TA/熱可塑性ポリイミド/非熱可塑性ポリイミド/熱可塑性ポリイミド/C702
10 5の5層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304側より、プラズマエッティングを行い、前述の方法で測定した結果、ポリイミドエッティング速度は18mg/miⁿであった。オーバーエッティングのない形状であった。
15

実施例4

〈両面接着シートの製造〉

合成例1の熱可塑性ポリイミド前駆体の替わりに合成例4の熱可塑性ポリイミド前駆体を使用した以外は実施例2と同様に、両面接着シートを作製した。
20

〈酸化皮膜厚みの測定〉

金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み:20μm)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮膜厚みは47Åであり、絶縁層のエッティングに適したものであった。
25

〈熱プレスの実施〉

加熱プレス機で290°C、50kg/cm²の条件下で、60分間加熱圧着した以外は実施例2と同様にSUS304H-TA/熱可塑性ポリイミド/非熱可塑性ポリイミド/熱可塑性ポリイミド/C702

5 の 5 層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304側からプラズマエッティングを行い、ポリイミドエッティング速度を前述のように測定した結果、ポリイミドエッティング速度は 7 mg/m in であった。
5 オーバーエッティングの少ない断面形状であった。

実施例 5

〈両面接着シートの製造〉

合成例 1 の熱可塑性ポリイミド前駆体替わりに合成例 5 の熱可塑性
10 ポリイミド前駆体を使用した以外は実施例 2 と同様に、両面接着シートを作製した。

〈酸化皮膜厚みの測定〉

金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株) 製、商品名:SUS304H-TA、厚み: $20 \mu\text{m}$)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮
15 膜厚みは 45 \AA であり、絶縁層のエッティングに適したものであった。

〈熱プレスの実施〉

加熱プレス機で 230°C 、 50 kg/cm^2 の条件下で、30分間加熱圧着した以外は実施例 2 と同様に SUS304H-TA / 热可塑性
ポリイミド / 非熱可塑性ポリイミド / 热可塑性ポリイミド / C702
20 5 の 5 層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

〈ポリイミド金属積層体の評価〉

得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304側からプラズマエッティングを行い、ポリイミドエッティング速度を前述のように測定した結果、ポリイミドエッティング速度は 10 mg/m in であった。

25 実施例 6

〈片面金属積層体の製造〉

市販の銅合金箔(オーリン社製、商品名:C7025、厚み: $18 \mu\text{m}$)上に、熱可塑性ポリイミド層として、合成例 3 のポリアミック酸ワ

ニスを塗布し、乾燥を行った後、非熱可塑性ポリイミド層として、合成例4のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥した後、熱可塑性ポリイミド層として、合成例1のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、片面金属積層体を作製した。熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、
5 リバースロールコーティングを、非熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、ダイコーティングを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは
13 μmであった。尚、乾燥の最高温度は350°Cで行った。

＜酸化皮膜厚みの測定＞

10 金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み:20 μm)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮膜厚みは32 Åであり、絶縁層のエッティングに適したものであった。

＜熱プレスの実施＞

15 ステンレス箔には、新日鐵(株)製、商品名:SUS304H-TA、厚み:20 μm、を使用した。片面金属積層体のポリイミド面とSUS304H-TA箔を重ね合わせたものをクッション材(金陽(株)製、商品名:キンヨーボードF200)ではさみ、加熱プレス機で230°C、
60 kg/cm²の条件下で、30分間加熱圧着して、SUS304H-TA/熱可塑性ポリイミド/非熱可塑性ポリイミド/熱可塑性ポリイミド/C7025の5層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

20 <ポリイミド金属積層体の評価>

得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304側よりウエットエッティングを行い、ポリイミドエッティング速度と熱膨張係数を前述のように測定した結果、ポリイミドエッティング速度は3.4 mg/秒で、熱膨張係数は20 ppm/°Cであった。オーバーエッティングの少ない断面形状であった。

25 実施例7

＜両面接着シートの製造＞

非熱可塑性ポリイミド層として、市販のポリイミドフィルム(鐘淵

化学工業（株）製、商品名：アピカル12.5NPI、厚み：12.5
μmの両面に合成例2のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、両面
接着シートを作製した。熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、
リバースロールコーテーを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚
みは18 μmであった。尚、乾燥の最高温度は260°Cで行った。

5 <酸化皮膜厚みの測定>

金属積層体に用いるステンレス箔（新日鐵（株）製、商品名：SUS3
04H-TA、厚み：20 μm）の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮
膜厚みは45 Åであり、絶縁層のエッティングに適したものであった。

10 <熱プレスの実施>

金属として、銅合金箔（オーリン社製、商品名：C7025（特注
銘柄）、厚み：18 μm）とステンレス箔（新日鐵（株）製、商品名：SU
S304H-TA、厚み：20 μm）を使用した。両面接着シートにC7
025とSUS304H-TA箔を各々重ね合わせたものをクッショ
ン材（金陽社製、商品名：キンヨーボードF200）ではさみ、加熱
プレス機で250°C、70 kg/cm²の条件下で、60分間加熱圧着
して、SUS304H-TA／熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリ
イミド／熱可塑性ポリイミド／C7025の5層からなるポリイミド
金属積層体を作製した。

20 <ポリイミド金属積層体の評価>

得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS304側よりウエ
ットエッティングを行い、ポリイミドエッティング速度と熱膨張係数を前
述のように測定した結果、ポリイミドエッティング速度は5.7mg/秒で、
熱膨張係数は22 ppm/°Cであった。

25 比較例1

<両面接着シートの製造>

非熱可塑性ポリイミド層として、市販のポリイミドフィルム（鐘淵
化学工業（株）製、商品名：アピカル12.5NPI、厚み：12.5

μm) の両面に合成例 2 のポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥し、両面接着シートを作製した。熱可塑性ポリアミック酸ワニスの塗布には、リバースロールコーティングを使用し、塗布・乾燥後のポリイミド層の厚みは 18 μm であった。尚、乾燥の最高温度は 260 °C で行った。

5 <酸化皮膜厚みの測定>

金属積層体に用いるステンレス箔(新日鐵(株) 製、商品名: SUS 304 H-TA、厚み: 20 μm)の酸化皮膜厚みを測定した。表面酸化皮膜厚みは 82 Å であり、表面酸化皮膜が厚いものであった。

<熱プレスの実施>

10 金属として、銅合金箔(オーリン社製、商品名: C 7025 (特注銘柄)、厚み: 18 μm)とステンレス箔(新日鐵(株) 製、商品名: SUS 304 H-TA、厚み: 20 μm)を使用した。両面接着シートに C 7025 と SUS 304 H-TA 箔を各々重ね合わせたものをクッショング材(金陽社製、商品名: キンヨーボード F 200)ではさみ、加熱プレス機で 250 °C、70 kg/cm² の条件下で、60 分間加熱圧着して、SUS 304 H-TA / 热可塑性ポリイミド / 非熱可塑性ポリイミド / 热可塑性ポリイミド / C 7025 の 5 層からなるポリイミド金属積層体を作製した。

<ポリイミド金属積層体の評価>

20 得られたポリイミド金属積層体を用いて、SUS 304 側よりウエットエッチングを行い、ポリイミドエッチング速度と熱膨張係数を前述のように測定した結果、ポリイミドエッチング速度は 1.2 mg/秒で、熱膨張係数は 22 ppm/°C であった。

25 基材に反りはなく、外観上の問題は無かったが、エッチング速度が遅いため、エッチング後の断面形状が台形状となり、且つオーバーエッチングが発生し、所望の形状とならなかった。

産業上の利用の可能性

本発明の金属積層体は、一例として銅合金／ポリイミド／SUS304の構成であるポリイミド金属積層体が挙げられ、その場合ポリイミドとSUS304の積層界面に存在するSUS304の表面酸化皮膜を測定することで、SUS304をエッチングした後のポリイミドエッティング速度を推定することが出来るポリイミド金属積層体である。そのため、ポリイミド金属積層体におけるポリイミドのエッティング時間を算出でき、高生産性のハードディスクドライブのサスペンションに用いるフレクシャーを提供することができる。

請求の範囲

1. 金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッチング処理が施される金属積層体であって、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES（オージェ電子分光法）により該金属層表面から該金属層内部方向に向けて経時測定し、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点で測定される該金属層表面の金属酸化膜の厚み値が、0 Å以上50 Å未満であることを特徴とする金属積層体。
10 2. 金属層が、鉄元素、銅元素、アルミニウム元素、ニッケル元素、モリブデン元素から選ばれる一種以上の元素を含んでなる請求の範囲第1項に記載の金属積層体。
3. 絶縁層が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドから選ばれた樹脂である請求の範囲第1項に記載の金属積層体。
- 15 4. 金属積層体の構成が、銅、SUS、銅合金から選ばれる金属層／ポリイミド層／SUS層からなる両面金属積層体である請求の範囲第1項に記載の金属積層体。
5. ポリイミドが、熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド／熱可塑性ポリイミドの構成からなるものである請求の範囲第4項に記載の金属積層体。
20 6. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第5項のいずれかに記載の金属積層体から製造されるハードディスク用サスペンションに用いられるフレクシャー。
7. 金属層と絶縁層が積層された層を含んでなり、かつ絶縁層がエッチング処理が施される金属積層体を製造する方法において、金属に絶縁層を積層する際、該絶縁層に接する側の該金属層表面において、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の各濃度をAES（オージェ電子分光法）により該金属層表面から該金属層内部方向に向け

て経時測定し、該金属層を構成する主たる金属元素と酸素元素の原子濃度が等しくなる時点での測定される該金属層表面の金属酸化膜の厚み値が、0 Å以上50 Å未満である金属を選択して用いることを特徴とする金属積層体の製造方法。

- 5 8. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第5項に記載のいずれかに記載の金属積層体を被エッチング材とするプラズマエッチング方法。
9. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第5項に記載のいずれかに記載の金属積層体をアルカリ水溶液にてエッチングすることを特徴とする金属積層体のウェットエッチング方法。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B32B15/08, G11B21/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' B32B1/00-35/00, G11B21/21, G11B5/60, H01L21/60,
H05K1/03, H05K1/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-240194 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0063] to [0067] (Family: none)	1-9
P,X	JP 2002-246708 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims; Par. Nos. [0051] to [0053] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-25027 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 January, 2002 (25.01.02), (Family: none)	1-9
A	JP 2001-55570 A (Sony Chemicals Corp.), 27 February, 2001 (27.02.01), (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2003 (28.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B32B15/08 G11B21/21

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B32B1/00-35/00 G11B21/21 G11B5/60 H01L21/60
H05K1/03 H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-240194 A (大日本印刷株式会社) 200 2. 08. 28 【特許請求の範囲】【0063】-【0067】 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP 2002-246708 A (大日本印刷株式会社) 200 2. 08. 30 【特許請求の範囲】【0051】-【0053】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-25027 A (大日本印刷株式会社) 200 2. 01. 25 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.10.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

細井 龍史



4S 9446

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2001-55570 A (ソニーケミカル株式会社) 2001. 02. 27 (ファミリーなし)	1-9